

1 / 1 WPAT - ©Derwent

- AN - 1997-546961 [50]
XA - C1997-174608
XP - N1997-455845
TI - Photopolymerisable lithographic printing plate, having resistance to scratching during transportation - has photopolymerisable sensitive layer on anodised-film-side surface of aluminium substrate having anodised film on at least one side made of e.g. resin(s) of saturated copolymerised polyester, phenoxy etc.
DC - A14 A21 A23 A89 G07 P75 P84
PA - (FUJIF) FUJI PHOTO FILM CO LTD
NP - 1
NC - 1
PN - JP09265176 A 19971007 DW1997-50 G03F-007/00 16p *
AP: 1996JP-0071958 19960327
PR - 1996JP-0071958 19960327
IC - G03F-007/00 B41N-001/14 G03F-007/09 G03F-007/11
AB - JP09265176 A
A photopolymerisable lithographic printing original plate has a photopolymerisable sensitive layer on the anodised-film-side surface of an aluminium substrate having an anodised film on at least one side and a coating layer of a thickness of 0.1-8.0 microns made of one or more resins of saturated copolymerised polyester, phenoxy and polyvinylacetal resins and vinylidene chloride copolymers having a glass transition temperature of at least 20 deg. C, on the surface of the side opposite to the anodised-film-side.
ADVANTAGE - The original plate does not cause dot-shaped printing contamination, scratching during transportation in piled form, or film detachment by adhesion of the back surface to the photosensitive surface during long piled storage. It also does not cause variation due to swelling of the layer on the back surface by chemicals used in development or printing or related variation of printing press and deterioration of printing resistance.
(Dwg.0/0)
MC - CPI: A12-L02B1 A12-W07B G05-A01 G06-D05
UP - 1997-50

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-265176

(43) 公開日 平成9年(1997)10月7日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/00	5 0 3		G 0 3 F 7/00	5 0 3
B 4 1 N 1/14			B 4 1 N 1/14	
G 0 3 F 7/09			G 0 3 F 7/09	
7/11	5 0 1		7/11	5 0 1

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願平8-71958	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22) 出願日	平成8年(1996)3月27日	(72) 発明者	小泉 滋夫 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
		(72) 発明者	登山 忠夫 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 中村 稔 (外6名)

(54) 【発明の名称】 光重合性平版印刷原版

(57) 【要約】

【課題】 輸送中に擦れ傷が発生しにくく、重ね保存時にも感光層の裏面と表面が接着したり、塗膜が剥がれることがなく、非画像部に汚れを生じない、可視レーザー光に感応性の光重合性平版印刷原版を提供すること。

【解決手段】 陽極酸化皮膜を有するアルミニウム支持体の陽極酸化皮膜を有する面上に光重合性感光層を有し、反対側の面に、ガラス転移点20℃以上の飽和共重合ポリエステル樹脂、フェノキシ樹脂、ポリビニルアセタール樹脂又は塩化ビニリデン共重合樹脂からなる厚さ0.1～8.0μmの被覆層を設けた光重合性平版印刷原版。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも片面に陽極酸化皮膜を有するアルミニウム支持体の陽極酸化皮膜を有する面上に光重合性感光層を有し、かつ該感光層とは反対側の面に、ガラス転移点20℃以上の飽和共重合ポリエステル樹脂、フェノキシ樹脂、ポリビニルアセタール樹脂および塩化ビニリデン共重合樹脂の群から選ばれる少なくとも一種の樹脂からなる厚さ0.1～8.0μmの被覆層を設けたことを特徴とする光重合性平版印刷原版。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はアルミニウムを支持体とする光重合性平版印刷原版に関するものであり、特に光重合性平版印刷原版の層構成とその重層手順に関するものである。

【0002】

【従来技術およびその問題点】 従来より、光重合系を用いた平版印刷版の研究は多数行われ、特に近年にはアルゴンレーザー等の可視レーザーに感応可能な高感度光重合開始系を利用したレーザー刷版の開発が行われている。これらの光重合性平版印刷版の多くは、支持体としてのアルミニウム板上に付加重合可能なエチレン性二重結合を含む化合物と光重合開始剤、更に所望により用いられる有機高分子結合剤、熱重合禁止剤等からなる光重合性組成物層を設け、更にその上に重合を阻害する酸素遮断のためにポリビニルアルコールおよび（または）ポリビニルアルコール共重合体を主成分とするオーバーコート層を設けたものである。これらの光重合性平版印刷版は、所望の画像を像露光して露光部分を重合硬化させ、未露光部を現像液で除去することにより、レリーフ画像が得られる。未露光部分は砂目立てしたアルミニウム支持体が露出し、表面が親水性なので水を保持して油性インキを反撥する。また、露光により硬化した部分（画像部）は親油性なので水を反撥し、インキを受け付ける。前記光重合性平版印刷版の製造方法は、砂目立て等の必要な表面処理を施したアルミニウム板のウェットロールを送り出し、有機溶媒系塗布液からなる感光層を塗布・乾燥し、中間ウェットロールとして巻取り、再び中間ウェットロールからウェットを繰り出してオーバーコート層を塗布・乾燥する方法が取られている。これは有機溶媒系の感光層と水溶性ポリマーであるポリビニルアルコールおよび（または）その共重合体を主成分とする水系溶媒のオーバーコート層は同時重層塗布が困難なためである。これらの必要な層を塗設されたウェットはロール裁断機で一定のサイズに連続的に裁断され集積される。

【0003】 このようにして製造した該感光性平版印刷版を画像露光後、現像処理して作製した平版印刷版を用いて印刷したところ、非画像部に汚れが発生するという問題点が生じた。これらの汚れは、感光層塗布後ウエ

ットロールを巻取る際に感光層上に、従来より感光性平版印刷版一枚毎に挟み込まれている合紙と称する挟み紙を挿入して巻取ったり、プラスチックフィルムでラミネートして巻取ることによって防止出来ることが分かった。しかし、レーザーに感応可能な高感度感光層は、重合反応促進のために軟らかく、塗布・乾燥直後の状態では粘着性がある場合が多い。このような場合には挿入した合紙が感光層表面に接着し、オーバーコート塗設時にも剥離出来ない。離型性表面を有するプラスチックフィルムを用いるとこの問題は解決されるが、このような特殊なプラスチックフィルムの使用は非常なコストアップとなる。また合紙やフィルムは最終的には産業廃棄物として排出されることになり、環境保全上好ましくない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 従って本発明の目的は合紙やラミネート用フィルムを使用しなくても非画像部に汚れが発生しない、可視レーザー光に感応可能な高感度光重合性平版印刷版を提供することにある。本発明の別の目的は塗膜表面やアルミニウム支持体裏面に運搬中や取扱い中に生じる傷や多数枚の版を積み重ねて長期間保存した時裏面と表面が接着し、塗膜が剥がれるという問題点を改良した高感度光重合性平版印刷版を提供する事にある。本発明のさらに別の目的は裏面に設けた層が現像処理や印刷中に使用する薬品によって膨潤し、印圧が変化し耐刷性が劣化する等の問題点が生じない高感度光重合性平版印刷版を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、特定の有機高分子化合物をアルミニウム支持体裏面に薄く設ける事により上記の目的が達成されることを見だし本発明を成すに至ったものである。即ち本発明は少なくとも片面に陽極酸化皮膜を有するアルミニウム支持体の陽極酸化皮膜を有する面上に光重合性感光層を有し、かつ該感光層とは反対側の面に、ガラス転移点20℃以上の飽和共重合ポリエステル樹脂、フェノキシ樹脂、ポリビニルアセタール樹脂および塩化ビニリデン共重合樹脂の群から選ばれる少なくとも一種の樹脂からなる厚さ0.1～8.0μmの被覆層を設けたことを特徴とする光重合性平版印刷版を提供するものである。本発明の光重合性平版印刷版は、例えば、少なくとも片面に陽極酸化皮膜を有するアルミニウム支持体の陽極酸化皮膜を有する面とは反対側の面に、ガラス転移点20℃以上の飽和共重合ポリエステル樹脂、フェノキシ樹脂、ポリビニルアセタール樹脂および塩化ビニリデン共重合樹脂の群から選ばれる少なくとも一種の樹脂からなる厚さ0.1～8.0μmの被覆層を塗設した後に、陽極酸化皮膜を有する面上に光重合性感光層を塗布・乾燥した後、巻き取り、光重合性平版印刷版ウェットロールとすることにより製造することができる。

【0006】

【発明の実施の形態】以下に本発明の光重合性平版印刷原版およびその製造方法について詳しく説明する。

〔支持体〕本発明の光重合性平版印刷原版に使用される支持体は、アルミニウムおよびアルミニウム合金からなる板状物である。好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板およびアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金版である。アルミニウム合金に含まれる異元素にはケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ヒスマス、ニッケル、チタン、等がある。合金中の異元素の含有量は高々10重量%以下のものが好ましい。本発明に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のもの、例えばJIS A1050、JIS A1100、JIS A3003、JIS A3103、JIS A3005などを適宜利用することが出来る。本発明に用いられるアルミニウム板の厚みは、通常およそ0.1mm~0.6mm程度である。

【0007】アルミニウム板を粗面化するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための、例えば界面活性剤、有機溶剤またはアルカリ性水溶液などによる脱脂処理が行われる。まず、アルミニウム板の表面は粗面化処理されるが、その方法としては、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法および化学的に表面を選択溶解させる方法がある。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、パフ研磨法などと称せられる公知の方法を用いることが出来る。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸または硝酸電解液中で交流または直流により行う方法がある。また、特開昭54-63902号公報に開示されているように機械的粗面化法と電気化学的粗面化法の両者を組み合わせた方法も利用することが出来る。このように粗面化されたアルミニウム板は、必要に応じてアルカリエッチング処理及び中和処理された後、表面の保水性や耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理が施される。アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては多孔質酸化皮膜を形成するものならばいかなるものでも使用することができ、一般には硫酸、リン酸、蔞酸、クロム酸あるいはそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

【0008】陽極酸化の処理条件は用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが、一般的には電解質の濃度が1~80重量%溶液、液温は5~70℃、電流密度5~60A/dm²、電圧1~100V、電解時間10秒~5分の範囲にあれば適当である。中でも、硫酸を電解質とし、英国特許第1,412,768号明細書に記

載されているような高電流密度で陽極酸化する方法および米国特許第4,211,619号明細書に記載されているような低濃度の硫酸水溶液中で陽極酸化する方法が好ましく、硫酸の濃度が5~20重量%、溶存アルミニウムイオンの濃度が3~15重量%、温度25~50℃の電解液中で5~20A/dm²の電流密度で直流で陽極酸化する方法が最も好ましい。陽極酸化皮膜の量は1.0g/m²以上が好適であるが、より好ましくは2.0~6.0g/m²の範囲である。陽極酸化皮膜が1.0g/m²より少ないと耐刷性が不十分であったり、平版印刷版の非画像部に傷が付き易くなって、印刷時に傷の部分にインキが付着するいわゆる「傷汚れ」が生じ易くなる。

【0009】陽極酸化処理が施された後、アルミニウム表面は必要により親水化処理が施される。本発明に使用される親水化処理としては、米国特許第2,714,066号、第3,181,461号、第3,280,734号および第3,902,734号に開示されているようなアルカリ金属シリケート（例えばケイ酸ナトリウム水溶液）法がある。この方法に於いては、支持体がケイ酸ナトリウム水溶液中で浸漬処理されるかまたは電解処理される。他に、特公昭36-22063号公報に開示されている弗化ジルコン酸カリウムおよび米国特許第3,276,868号、第4,153,461号および第4,689,272号に開示されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法等が用いられる。

【0010】〔バックコート層〕本発明の光重合性平版印刷原版の支持体の裏面には、有機高分子化合物からなる被覆層（以後この被覆層をバックコート層と称す）が設けられる。本発明を特徴付けるこのバックコート層の主成分としては、ガラス転移点20℃以上の飽和共重合ポリエステル樹脂、フェノキシ樹脂、ポリビニルアセタール樹脂および塩化ビニリデン共重合樹脂の群から選ばれる少なくとも一種の樹脂が用いられる。飽和共重合ポリエステル樹脂は、ジカルボン酸ユニットとジオールユニットからなる。本発明に用いられるポリエステルのジカルボン酸ユニットとしてはフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、テトラブロムフタル酸、テトラクロルフタル酸等の芳香族ジカルボン酸；アジピン酸、アゼライン酸、コハク酸、蔞酸、スベリン酸、セバチン酸、マロン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸等の飽和脂肪族ジカルボン酸等が挙げられる。

【0011】ジオールユニットとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、2,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール等の脂肪族鎖式ジオール；1,4-ビス-β-ヒドロキシエトキシシクロヘキサ

ン、シクロヘキサジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、ビスフェノールジオキシエチルエーテル、ビスフェノールジオキシプロピルエーテル等の環式ジオール等が挙げられる。これらのジカルボン酸およびジオールユニットはそれぞれ少なくとも一種以上で、かつどちらかが二種以上の共重合ユニットとして用いられるが、共重合組成および分子量により共重合体の性状が決定する。本発明のバックコート層はフィルムの熱圧着や溶融ラミネーション法によっても好ましく塗設されるが、溶液からの塗布が薄層を設ける上でより好ましい。従って本発明で用いられる共重合ポリエステル樹脂としては非結晶性で、工業用各種有機溶剤に溶け易いものが好ましい。

【0012】飽和共重合ポリエステル樹脂の分子量（重量平均）はバックコート層の膜強度の点から10,000以上が好ましい。本発明を特徴付けるこのバックコート層の素材としては、さらに、ガラス転移点20℃以上のフェノキシ樹脂、ポリビニルアセタール樹脂および塩化ビニリデン共重合樹脂が使用できる。本発明に用いられるフェノキシ樹脂はエポキシ樹脂と同様、ビスフェノールAとエピクロルヒドリンから製造されるが、エポキシ樹脂に比較して硬化剤や触媒の補助使用なしに、耐薬品性、接着性に優れておりバックコート層の主成分として好適である。ポリビニルアセタール樹脂はポリビニルアルコールをブチルアルデヒドやホルムアルデヒドの様なアルデヒドでアセタール化した樹脂であり、ポリビニルブチラール樹脂やポリビニルホルマール樹脂が好ましく用いられる。これらのアセタール樹脂はアセタール化度、水酸基、アセチル基の組成比および重合度により物理的性質、化学的性質が異なるが、本発明のバックコート層にはアセタール化度60モル%以上、アセチル基5モル%以下、重合度300以上の樹脂が好ましく用いられる。

【0013】塩化ビニリデン共重合樹脂としては、塩化ビニリデンモノマーと塩化ビニル、酢酸ビニル、エチレン、ビニルメチルエーテル等のビニルモノマー、（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリロニトリル等のアクリルモノマーなどとの共重合樹脂が用いられる。中でもアクリロニトリルを20モル%以下の範囲で含む塩化ビニリデン共重合体は汎用有機溶剤溶解性に富み好ましい。本発明のバックコート層に用いられる樹脂のガラス転移点は20℃以上、より好ましくは30℃以上であり、水およびpH8.5以上のアルカリ性の現像液に不溶の樹脂が用いられる。ガラス転移点が20℃未満の樹脂では感光層との接着が起り好ましくない。本発明のバックコート層には、場合により他の疎水性高分子化合物が加えられる。かかる疎水性高分子化合物としては例えばポリブテン、ポリブタジエン、ポリアミド、不飽和共重合ポリエステル樹脂、ポリウレタン、ポリウレア、ポリイミド、ポリシロキサン、ポリカーボネート、エポキ

シ樹脂、塩素化ポリエチレン、アルキルフェノールのアルデヒド縮合樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、アクリル系樹脂およびこれらの共重合樹脂、ヒドロキシセルロース、ポリビニルアルコール、セルロースアセテート、カルボキシメチルセルロース等が適している。

【0014】その他の好適な疎水性高分子化合物として以下(1)～(12)に示すモノマーをその構成単位とする通常1万～20万の分子量（重量平均）を持つ共重合体を挙げる事ができる。

(1) 芳香族水酸基を有するアクリルアミド類、メタクリルアミド酸、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類およびヒドロキシステレン類、例えばN-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミドまたはN-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、o-, m-およびp-ヒドロキシステレン、o-, m-およびp-ヒドロキシフェニルアクリレートまたはメタクリレート、(2) 脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類およびメタクリル酸エステル類、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレートまたは2-ヒドロキシエチルメタクリレート、(3) アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸フェニル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-2-クロロエチル、アクリル酸4-ヒドロキシブチル、グリシジルアクリレート、N-ジメチルアミノエチルアクリレート等の（置換）アクリル酸エステル、

【0015】(4) メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-クロロエチル、メタクリル酸4-ヒドロキシブチル、グリシジルメタクリレート、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート等の（置換）メタクリル酸エステル、(5) アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N-ヘキシルアクリルアミド、N-ヘキシルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-シクロヘキシルメタクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルメタクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-フェニルメタクリルアミド、N-ベンジルアクリルアミド、N-ベンジルメタクリルアミド、N-ニトロフェニルアクリルアミド、N-ニトロフェニルメタクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミドおよびN-エチル-N-フェニルメタクリルアミド等のアクリルアミドもしくはメタクリルアミド、

【0016】(6)エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテル類、(7)ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等のビニルエステル類、(8)スチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン等のスチレン類、(9)メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等のビニルケトン類、(10)エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン等のオレフィン類、(11)N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、4-ビニルピリジン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等、

【0017】(12)N-(o-アミノスルホンフェニル)アクリルアミド、N-(m-アミノスルホンフェニル)アクリルアミド、N-(p-アミノスルホンフェニル)アクリルアミド、N-[1-(3-アミノスルホンフェニル)ナフチル]アクリルアミド、N-(2-アミノスルホンフェニル)アクリルアミド等のアクリルアミド類、N-(o-アミノスルホンフェニル)メタクリルアミド、N-(m-アミノスルホンフェニル)メタクリルアミド、N-(p-アミノスルホンフェニル)メタクリルアミド、N-[1-(3-アミノスルホンフェニル)ナフチル]メタクリルアミド、N-(2-アミノスルホンフェニル)メタクリルアミド等のメタクリルアミド類、また、o-アミノスルホンフェニルアクリレート、m-アミノスルホンフェニルアクリレート、p-アミノスルホンフェニルアクリレート、1-(3-アミノスルホンフェニル)ナフチル)アクリレート等のアクリル酸エステル類等の不飽和スルホンアミド、o-アミノスルホンフェニルメタクリレート、m-アミノスルホンフェニルメタクリレート、p-アミノスルホンフェニルメタクリレート、1-(3-アミノスルホンフェニル)ナフチル)メタクリレート等のメタクリル酸エステル類等の不飽和スルホンアミド。

【0018】更に、上記モノマーと共重合し得るモノマーを共重合させてもよい。また、上記モノマーの共重合によって得られる共重合体を例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどによって修飾したものも含まれるがこれらに限られるものではない。これらの疎水性高分子化合物は、バックコート層に50重量%以下の範囲で添加できるが、飽和共重合ポリエステル樹脂、フェノキシ樹脂、ポリビニルアセタール樹脂および塩化ビニリデン共重合樹脂の特性を活かすためには30重量%以下であることが好ましい。

【0019】バックコート層にはこれらの疎水性高分子化合物の他に、可とう性を持たせたり、すべり性を調整する目的で可塑剤や界面活性剤、その他の添加物を必要により添加できる。好ましい可塑剤としては、例えば、

ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ジオクチルフタレート、オクチルカプリルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジトリデシルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジアリルフタレート等のフタル酸エステル類、ジメチルグリコールフタレート、エチルフタリールエチルグリコレート、メチルフタリールエチルグリコレート、ブチルフタリールブチルグリコレート、トリエチレングリコールジカプリル酸エステル等のグリコールエステル類、トリクレジールホスフェート、トリフェニルホスフェート等のリン酸エステル類、ジイソブチルアジバート、ジオクチルアジバート、ジメチルセバケート、ジブチルセバケート、ジオクチルアゼレート、ジブチルマレエート等の脂肪族二塩基酸エステル類、ポリグリシジルメタクリレート、クエン酸トリエチル、グリセリントリアセチルエステル、ラウリン酸ブチル等が有効である。

【0020】可塑剤は、バックコート層全体のガラス転移点が20℃以下にならない範囲で加えられ、それは概ねバックコート層に用いる樹脂に対して約30重量%以下である。本発明のバックコート層には更に界面活性剤が、滑り性、塗布面状、支持体との密着等を向上させる目的で加えられることが望ましい。好ましい界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系および両性界面活性剤が挙げられる。

【0021】界面活性剤の好ましい例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル類、グリセリン脂肪酸部分エステル類、ソルビタン脂肪酸部分エステル類、ペンタエリスリトール脂肪酸部分エステル類、プロピレングリコールモノ脂肪酸エステル類、しよ糖脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸部分エステル類、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、ポリグリセリン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレン化ひまし油類、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸部分エステル類、脂肪酸ジエタノールアミド類、N、N-ビス-2-ヒドロキシアルキルアミン類、ポリオキシエチレンアルキルアミン、トリエタノールアミン脂肪酸エステル、トリアルキルアミンオキシド等のノニオン性界面活性剤、脂肪酸塩類、アビエチン酸塩類、ヒドロキシアルカンスルホン酸塩類、アルカンスルホン酸塩類、ジアルキルスルホン琥珀酸エステル塩類、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、分岐鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキルフェノキシポリオキシエチレンプロピルスルホン酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルスルホンフェニルエーテル塩類、N-メチル-N-オレイルタウリンナト

リウム塩、N-アルキルスルホ琥珀酸モノアミドナトリウム塩、石油スルホン酸塩類、硫酸化牛脂油、脂肪酸アルキルエステルの硫酸エステル塩類、アルキル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類、脂肪酸モノグリセリド硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、アルキルリン酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸エステル塩類、スチレン/無水マレイン酸共重合物の部分鹼化物類、オレフィン/無水マレイン酸共重合物の部分鹼化物類、ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物類等のアニオン界面活性剤、アルキルアミン塩類、第四級アンモニウム塩類、ポリオキシエチレンアルキルアミン塩類、ポリエチレンポリアミン誘導体等のカチオン性界面活性剤、カルボキシベタイン類、アミノカルボン酸類、スルホベタイン類、アミノ硫酸エステル類、イミタゾリン類等の両性界面活性剤が挙げられる。以上挙げた界面活性剤の中でポリオキシエチレンとあるものは、ポリオキシメチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン等のポリオキシアルキレンに読み替えることもでき、それらの界面活性剤もまた包含される。

【0022】更に好ましい界面活性剤は分子内にパーフルオロアルキル基を含有するフッ素系の界面活性剤である。かかるフッ素系界面活性剤としては、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオロアルキルリン酸エステル等のアニオン型、パーフルオロアルキルベタイン等の両性型、パーフルオロアルキルトリメチルアンモニウム塩等のカチオン型およびパーフルオロアルキルアミノオキサイド、パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物、パーフルオロアルキル基および親水性基含有オリゴマー、パーフルオロアルキル基および親油性基含有オリゴマー、パーフルオロアルキル基、親水性基および親油性基含有オリゴマー、パーフルオロアルキル基および親油性基含有ウレタン等の非イオン型が挙げられる。上記の界面活性剤は、単独もしくは2種以上を組み合わせて使用することができ、バックコート層中に0.001~10重量%、より好ましくは0.01~5重量%の範囲で添加される。本発明のバックコート層には更に、着色のための染料や顔料、アルミニウム支持体との密着向上のためのシランカップリング剤、ジアゾニウム塩からなるジアゾ樹脂、有機ホスホン酸、有機リン酸およびカチオン性ポリマー等、更には滑り剤として通常用いられるワックス、高級脂肪酸、高級脂肪酸アミド、ジメチルシロキサンよりなるシリコン化合物、変性ジメチルシロキサン、ポリエチレン粉末等が適宜加えられる。

【0023】本発明のバックコート層の厚さは0.1~8

μm の範囲が好ましい。厚さ0.1 μm 未満では光重合性平版印刷原版を重ねて取り扱った場合の感光層の擦れ傷を防ぐことができない。厚さが8 μm を越えると印刷中、印刷周辺で用いられる薬品によってバックコート層が溶解したり、あるいは膨潤したりして厚み変動し、印圧が変化して印刷特性を劣化させる。バックコート層をアルミニウム支持体の裏面に被覆するには種々の方法が適用できる。例えば適当な溶媒に溶液にして、または乳化分散液にして塗布、乾燥する方法、例えば予めフィルム状に成形したものを接着剤や熱でアルミニウム支持体に貼り合わせる方法および溶融押し出し機で溶融皮膜を形成し、支持体に貼り合わせる方法等が挙げられる。上記の塗布量を確保する上で最も好ましいのは溶液にして塗布、乾燥する方法である。ここで使用される溶媒としては、特開昭62-251739号公報に記載されているような有機溶剤が単独あるいは混合して用いられる。

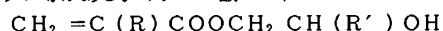
【0024】このような塗布液を塗布する方法には、バーコーター、ロールコーター、グラビアコーター、あるいはカーテンコーター、エクストルーダ、スライドホッパー等公知の計量塗布装置を用いる事が出来るが、アルミニウム支持体裏面に傷を付け無い点からカーテンコーター、エクストルーダ、スライドホッパー等の非接触型定量コーターが特に好ましい。本発明の効果を確実にするためには、バックコート層は感光層の塗布後の巻取りに先だって設ける事が重要である。

【0025】〔光重合性感光層〕このようにして裏面にバックコート層を設け、かつ親水性表面を有するアルミニウム板上に、公知の光重合性組成物よりなる感光層を設けて、光重合性平版印刷原版を得る。光重合性組成物の主な成分は、付加重合可能なエチレン性二重結合を含む化合物、光重合開始剤、有機高分子結合剤、熱重合禁止剤等であり、必要に応じ、着色剤、可塑剤等の種々の化合物が添加される。付加重合可能な二重結合を含む化合物は、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物の中から任意に選択することができる。例えばモノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体およびオリゴマー、またはそれらの混合物ならびにそれらの共重合体等の化学的形態をもつものである。モノマーおよびその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド等があげられる。

【0026】脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルのモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリ

コルジアクリレート、プロピレングリコルジアクリレート、ネオペンチルグリコルジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ(アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、1, 4-シクロヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコルジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。

【0027】メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコルジメタクリレート、トリエチレングリコルジメタクリレート、ネオペンチルグリコルジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコルジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス[p-(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]ジメチルメタン、ビス[p-(メタクリルオキシエトキシ)フェニル]ジメチルメタン等がある。イタコン酸エステ



(A)

(ただし、RおよびR'はHあるいはCH₃を示す。)

【0030】また、特開昭51-37193号に記載されているようなウレタンアクリレート類、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートをあげることができる。さらに日本接着協会誌vol. 20, No. 7, 300~308ページ(1984年)に光硬化性モノマーおよびオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。なお、これらの使用量は、全成分に対して5~70重量%(以下%と略称する。)、好ましくは10~50%である。光重合開始剤としては、使用する光源の波長により、特許、文献等で公知である種々の光開始剤、あるいは2種以上の光開始剤の併用系(光開始系)を適宜選択して使用することができる。例えば400nm以

下としては、エチレングリコルジタコネート、プロピレングリコルジタコネート、1, 3-ブタンジオールジタコネート、1, 4-ブタンジオールジタコネート、テトラメチレングリコルジタコネート、ペンタエリスリトールジタコネート、ソルビトールテトラタコネート等がある。

【0028】クロトン酸エステルとしては、エチレングリコルジクロトネート、テトラメチレングリコルジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラクロトネート等がある。イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコルジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等がある。マレイン酸エステルとしては、エチレングリコルジマレート、トリエチレングリコルジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等がある。さらに、前述のエステルモノマーの混合物もあげることができる。

【0029】また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビス-アクリルアミド、メチレンビス-メタクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビス-アクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビス-メタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等がある。その他の例としては、特公昭48-41708号公報中に記載されている1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記の一般式(A)で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加せしめた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等があげられる。

下の紫外光を光源として用いる場合、ベンジル、ベンゾインエーテル、ミヒラーズケトン、アントラキノン、アクリジン、フェナジン、ベンゾフェノン等が広く使用されている。

【0031】また、本発明のより好ましい実施態様である400nm以上の可視光線、アルゴンレーザー、YAG-SHGレーザーを光源とする場合にも、種々の光開始系が提案されており、例えば、米国特許2,850,445号に記載のある種の感光性染料、染料とアミンの複合開始系(特公昭44-20189号)、ヘキサアリアルビイミダゾールとラジカル発生剤と染料との併用系(特公昭45-37377号)、ヘキサアリアルビイミダゾールとp-ジアルキルアミノベンジリデンケトンの系(特公昭47-2528号、特開昭54-155292号)、環状シス-α-ジカルボニル化合物と染料の系(特開昭48-84183号)、置換トリアジンとメロシアン色素の系(特開昭54-151024号)、3

ーケトクマリンと活性剤の系(特開昭52-112681号、特開昭58-15503号)、ビミダゾール、スチレン誘導体、チオールの系(特開昭59-140203号)、有機過酸化物と色素の系(特開昭59-140203号、特開昭59-189340号)、ローダニン骨格の色素とラジカル発生剤の系(特開平2-244050号)、チタノセンと3-ケトクマリン色素の系(特開昭63-221110号)、チタノセンとキサンテン色素さらにアミノ基あるいはウレタン基を含む付加重合可能なエチレン性不飽和化合物を組み合わせた系(特開平4-221958号、特開平4-219756号)、チタノセンと特定のメロシアニン色素の系(特開平6-295061号)等を挙げることができる。

【0032】これら光重合開始剤の使用量は、エチレン性不飽和化合物100重量部に対し、0.05~100重量部、好ましくは0.1~70重量部、更に好ましくは0.2~50重量部の範囲で用いることができる。光重合性組成物には、通常、バインダーとして線状有機高分子結合体を含有させるが、このような線状有機高分子結合体としては、光重合可能なエチレン性不飽和化合物と相溶性を有している線状有機高分子重合体である限り、どれを使用してもかまわない。好ましくは水現像或いは弱アルカリ水現像を可能とする水あるいは弱アルカリ水可溶性又は膨潤性である線状有機高分子重合体が選択される。線状有機高分子重合体は、該組成物の皮膜形成剤としてだけでなく、水、弱アルカリ水或は有機溶剤現像剤としての用途に応じて選択使用される。例えば、水可溶性有機高分子重合体を用いると水現像が可能になる。この様な線状有機高分子重合体としては、側鎖にカルボン酸基を有する付加重合体、例えば特開昭59-44615号、特公昭54-34327号、特公昭58-12577号、特公昭54-25957号、特開昭54-92723号、特開昭59-53836号、特開昭59-71048号に記載されているもの、すなわち、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等がある。また同様に側鎖にカルボン酸基を有する酸性セルロース誘導体がある。この外に水酸基を有する付加重合体に環状酸無水物を付加させたもの等が有用である。特にこれらの中で〔ベンジル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/必要に応じてその他の付加重合性ビニルモノマー〕共重合体及び〔アリル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/必要に応じてその他の付加重合性ビニルモノマー〕共重合体が好適である。この他に水溶性線状有機高分子として、ポリビニルピロリドンやポリエチレンオキサライド等が有用である。また硬化皮膜の強度を上げるためにアルコール可溶性ナイロンや2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-プロパンとエピクロロヒドリンのポリエーテル等も有用である。これらの線状有機高分子重

合体は全組成中に任意な量を混和させることができる。しかし90重量%を超える場合には形成される画像強度等の点で好ましい結果を与えない。好ましくは30~85%である。また光重合可能なエチレン性不飽和化合物と線状有機高分子重合体は、重量比で1/9~7/3の範囲とするのが好ましい。より好ましい範囲は2/8~6/4である。

【0033】また、本発明においては以上の基本成分の他に感光性組成物の製造中あるいは保存中において重合可能なエチレン性不飽和化合物の不要な熱重合を阻止するために少量の熱重合防止剤を添加することが望ましい。適当な熱重合防止剤としてはハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、N-ニトロソフェニルヒドロキシアミン第一セリウム塩等があげられる。熱重合防止剤の添加量は、全組成物の重量に対して約0.01%~約5%が好ましい。また必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するためにベン酸やベン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で感光層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、全組成物の約0.5%~約10%が好ましい。更に感光層の着色を目的として、着色剤を添加してもよい。着色剤としては、例えば、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、カーボンブラック、酸化チタン等の顔料、エチルバイオレット、クリスタルバイオレット、アゾ染料、アントラキノン系顔料、シアニン系染料がある。染料および顔料の添加量は全組成物の約0.5%~約5%が好ましい。加えて、硬化皮膜の物性を改良するために、無機充填剤やジオクチルフタレート、ジメチルフタレート、トリクレジルホスフェート等の可塑剤等の添加剤を加えてもよい。これらの添加量は全組成物の10%以下が好ましい。

【0034】本発明において、光重合性組成物は種々の有機溶剤に溶かして支持体上に塗布し、光重合性感光層を形成する。ここで使用する溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、酢酸エチル、エチレンジクロライド、テトラヒドロフラン、トルエン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、アセチルアセトン、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、3-メトキシプロパノール、メトキシメトキシエタノール、ジエチ

レングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピルアセテート、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、 γ -ブチロラクトン、乳酸メチル、乳酸エチル等がある。これらの溶媒は、単独あるいは混合して使用することができる。そして、塗布溶液中の固形分の濃度は、2~50重量%が適当である。

【0035】その被覆量は乾燥後の重量で約0.1 g/m²~約10 g/m²の範囲が適当である。より好ましくは0.5~5 g/m²である。塗布量が大きくなるにつれて、露光量を必要とする感光膜は強くなり、例えば、印刷版として用いた場合、印刷可能枚数の高い(高耐刷の)印刷版が得られる。本発明における感光性組成物中には、塗布面質を向上するための界面活性剤を添加することができる。界面活性剤の好ましい例としては、バックコート層に用いられる界面活性剤として例示したすべての界面活性剤が挙げられる。

【0036】【オーバーコート層】支持体上に設けられた光重合性感光層の上には、空気中の酸素による重合禁止作用を防止するため、例えば、ポリビニルアルコール、特にケン化度85%以上のポリビニルアルコール、酸性セルロース類等の酸素遮断性に優れたポリマーよりなる保護層を設けてもよい。このような保護層の塗布方法については、例えば米国特許第3,458,311号、特開昭55-49729号に詳しく記載されている。

【0037】【現像処理】かくして得られた光重合性平版印刷原版は透明原画を通してカーボンアーク灯、水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、タングステンランプなどを光源とする活性光線により露光されるか、Arレーザ、YAG-SHGレーザにより直接露光された後、現像処理される。かかる現像処理に使用される現像液としては従来より知られているアルカリ水溶液が使用できる。例えば、ケイ酸ナトリウム、同カリウム、第三リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、第二リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、ほう酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウムおよび同リチウム等の無機アルカリ剤が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミ

ン、エチレンイミン、エチレンジアミン、ピリジン等の有機アルカリ剤も用いられる。これらのアルカリ剤は単独もしくは二種以上を組み合わせ用いられる。

【0038】上記のアルカリ水溶液の内、本発明による効果が一段と発揮される現像液はアルカリ金属ケイ酸塩を含有するpH12以上の水溶液である。アルカリ金属ケイ酸塩の水溶液はケイ酸塩の成分である酸化ケイ素SiO₂とアルカリ金属酸化物M₂Oの比率(一般に[SiO₂]/[M₂O]のモル比で表し、[SiO₂]はSiO₂のモル濃度(mol/l)、[M₂O]はアルカリ金属Mの酸化物M₂Oのモル濃度(mol/l)を示す)と濃度によって現像性の調節が可能であり、例えば、特開昭54-62004号公報に開示されているような、SiO₂/Na₂Oのモル比が1.0~1.5(即ち[SiO₂]/[Na₂O]が1.0~1.5)であって、SiO₂の含有量が1~4重量%のケイ酸ナトリウムの水溶液や、特公昭57-7427号公報に記載されているような、[SiO₂]/[M]が0.5~0.75(即ち[SiO₂]/[M₂O]が1.0~1.5)であって、SiO₂の濃度が1~4重量%であり、かつ該現像液がその中に存在する全アルカリ金属のグラム原子を基準にして少なくとも20%のカリウムを含有していることからなるアルカリ金属ケイ酸塩が好適に用いられる。

【0039】更に、自動現像機を用いて、該光重合性平版印刷原版を現像する場合に、現像液よりもアルカリ強度の高い水溶液(補充液)を現像液に加えることによって、長時間現像タンク中の現像液を交換する事なく、多量の光重合性平版印刷原版を処理することができることが知られている。本発明においてもこの補充方式が好ましく適用される。例えば、特開昭54-62004号公報に開示されているような現像液のSiO₂/Na₂Oのモル比が1.0~1.5(即ち[SiO₂]/[Na₂O]が1.0~1.5)であって、SiO₂の含有量が1~4重量%のケイ酸ナトリウムの水溶液を使用し、しかもポジ型感光性平版印刷版の処理量に応じて連続的または断続的にSiO₂/Na₂Oのモル比が0.5~1.5(即ち[SiO₂]/[Na₂O]が0.5~1.5)のケイ酸ナトリウム水溶液(補充液)を現像液に加える方法、更には、特公昭57-7427号公報に開示されている、[SiO₂]/[M]が0.5~0.75(即ち、[SiO₂]/[M₂O]が1.0~1.5)であって、SiO₂の濃度が1~4重量%であるアルカリ金属ケイ酸塩の現像液を用い、補充液として用いるアルカリ金属ケイ酸塩の[SiO₂]/[M]が0.25~0.75(即ち、[SiO₂]/[M₂O]が0.5~1.5)であり、かつ該現像液および該補充液のいずれもがその中に存在する全アルカリ金属のグラム原子を基準にして少なくとも20%のカリウムを含有していることからなる現像方法が好適に用いられる。

【0040】このような補充液としてアルカリ金属ケイ

酸塩を用いる場合、そのモル比 $[\text{SiO}_2]/[\text{M}_2\text{O}]$ を小さくすることにより、補充液は高活性となり、補充量は削減できるので、ランニングコストや廃液量が低減し好ましい。しかしながら、高活性化にともない光重合性平版印刷原版の支持体アルミニウムが溶解し、現像液中に不溶物を生じることが知られている。本発明の光重合性平版印刷原版はそのバックコート層が支持体表面からのアルミニウムの溶出を抑えることもできるので、高活性現像補充系でも好ましく処理できる。このような、活性度の高い現像液としては、 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ のモル比が0.7~1.5であって、 SiO_2 の濃度が1.0~4.0重量%のアルカリ金属ケイ酸塩の水溶液からなるものがある。また、特に好ましい補充液は $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ のモル比が0.3~1.0であって、 SiO_2 の濃度が0.3~4.0重量%のアルカリ金属ケイ酸塩の水溶液である。より好ましくはモル比は0.3~0.6であり、 SiO_2 濃度は0.5~2.0重量%である。補充液の $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ モル比が0.3よりも小さくなるとアルミニウム支持体の感光層を有する側における非画像部（現像により感光層が除去される部分）の陽極酸化皮膜の溶解が過大になり、不溶物の生成を抑えることができない。また、モル比が1.0以上では補充液の活性度が劣るため多くの補充量を必要とし、本発明の目的に適さない。また、 SiO_2 濃度が0.5重量%以下では不溶物が生成しやすく、4.0重量%以上では使用済みの廃液の中和処理時多量のシリカゲルを生ずるので好ましくない。

【0041】本発明の光重合性平版印刷原版の現像に用いられる現像液および補充液には、現像性の促進や抑制、現像カスの分散および印刷版画像部の親インキ性を高める目的で必要に応じて種々界面活性剤や有機溶剤を添加できる。好ましい界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系および両性界面活性剤が挙げられる。界面活性剤の好ましい例としては、バックコート層に用いられる界面活性剤として例示したすべての界面活性剤が挙げられるが、特公平1-57895号公報に記載されている有機硼素界面活性剤は特に好ましい。上記の界面活性剤は、単独もしくは2種以上を組み合わせ使用することができ、現像液中に0.001~1.0重量%、より好ましくは0.01~5重量%の範囲で添加される。好ましい有機溶剤としては、水に対する溶解度が約10重量%以下のものが適しており、好ましくは5重量%以下のものから選ばれる。例えば、1-フェニルエタノール、2-フェニルエタノール、3-フェニル-1-プロパノール、4-フェニル-1-ブタノール、4-フェニル-2-ブタノール、2-フェニル-1-ブタノール、2-フェノキシエタノール、2-ベンジルオキシエタノール、o-メトキシベンジルアルコール、m-メトキシベンジルアルコール、p-メトキシベンジルアルコール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール、2-メチルシクロヘキサノール、3-メチルシクロ

ヘキサノールおよび4-メチルシクロヘキサノール、N-フェニルエタノールアミンおよびN-フェニルジエタノールアミンなどを挙げることができる。有機溶剤の含有量は使用液の総重量に対して0.1~5重量%である。その使用量は界面活性剤の使用量と密接な関係があり、有機溶剤の量が増すにつれ、界面活性剤の量は増加させることが好ましい。これは界面活性剤の量が少なく、有機溶剤の量を多く用いると有機溶剤が完全に溶解せず、従って、良好な現像性の確保が期待できなくなるからである。

【0042】本発明において光重合性平版印刷原版の現像に用いられる現像液および補充液には更に還元剤が加えられる。これは印刷版の汚れを防止するものであり、特に感光性ジアゾニウム塩化合物を含むネガ型光重合性平版印刷原版を現像する際に有効である。好ましい有機還元剤としては、チオサリチル酸、ハイドロキノン、メトール、メトキシキノ、レゾルシン、2-メチルレゾルシン等のフェノール化合物、フェニレンジアミン、フェニルヒドラジン等のアミン化合物が挙げられる。更に好ましい無機の還元剤としては、亜硫酸、亜硫酸水素酸、亜リン酸、亜リン酸水素酸、亜リン酸二水素酸、チオ硫酸および亜ジチオン酸等の無機酸のナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩などを挙げることができる。これらの還元剤のうち汚れ防止効果が特に優れているのは亜硫酸塩である。これらの還元剤は使用時の現像液に対して好ましくは、0.05~5重量%の範囲で含有される。現像液および補充液には更に有機カルボン酸を加えることもできる。好ましい有機カルボン酸は炭素原子数6~20の脂肪族カルボン酸および芳香族カルボン酸である。脂肪族カルボン酸の具体的な例としては、カプロン酸、エナンチル酸、カプリル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸およびステアリン酸等があり、特に好ましいものは炭素数8~12のアルカン酸である。また炭素鎖中に二重結合を有する不飽和脂肪酸でも、枝分かれした炭素鎖のものでもよい。

【0043】芳香族カルボン酸としてはベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環などにカルボキシル基が置換された化合物で、具体的には、o-クロロ安息香酸、p-クロロ安息香酸、o-ヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロキシ安息香酸、o-アミノ安息香酸、p-アミノ安息香酸、2,4-ジヒドロキシ安息香酸、2,5-ジヒドロキシ安息香酸、2,6-ジヒドロキシ安息香酸、2,3-ジヒドロキシ安息香酸、3,5-ジヒドロキシ安息香酸、没食子酸、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸、1-ナフトエ酸、2-ナフトエ酸等があるが、ヒドロキシナフトエ酸は特に有効である。上記脂肪族および芳香族カルボン酸は水溶性を高めるためにナトリウム塩やカリウム塩またはアンモニウム塩として用いるのが好ましい。本発明で用いる現像液中の有機

カルボン酸の含有量は格別な制限はないが、0.1重量%より低いと効果が十分でなく、また10重量%以上ではそれ以上の効果の改善が計れないばかりか、別の添加剤を併用する時に溶解を妨げることがある。従って、好ましい添加量は使用時の現像液に対して0.1~10重量%であり、より好ましくは0.5~4重量%である。現像液および補充液には、更に必要に応じて、消泡剤、硬水軟化剤等の従来より知られている化合物も含有させることもできる。

【0044】硬水軟化剤としては例えば、ポリリン酸およびそのナトリウム塩、カリウム塩およびアンモニウム塩、エチレンジアミンテトラ酢酸、ジエチレントリアミンペンタ酢酸、トリエチレントトラミンヘキサ酢酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ酢酸、ニトリロトリ酢酸、1, 2-ジアミノシクロヘキサントラ酢酸および1, 3-ジアミノ-2-アプロパノールテトラ酢酸等のアミノポリカルボン酸およびそれらのナトリウム塩、カリウム塩およびアンモニウム塩、アミノトリ(メチレンホスホン酸)、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)、トリエチレントトラミンヘキサ(メチレンホスホン酸)、ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ(メチレンホスホン酸)および1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジホスホン酸やそれらのナトリウム塩、カリウム塩およびアンモニウム塩を挙げることができる。このような硬水軟化剤はそのキレート化力と使用される硬水の硬度および硬水の量によって最適値が変化するが、一般的な使用量を示せば、使用時の現像液に対して0.01~5重量%、より好ましくは0.01~0.5重量%の範囲である。この範囲より少ない添加量では所期の目的が十分に達成されず、添加量がこの範囲より多い場合は、色抜けなど、画像部への悪影響がでてくる。現像液および補充液の残余の成分は水であるが、更に必要に応じて当業界で知られた種々の添加剤を含有させることができる。

【0045】現像液および補充液は使用時よりも水の含有量を少なくした濃縮液としておき、使用時に水で希釈するようにしておくことが運搬上有利である。この場合の濃縮度は各成分が分離や析出を起こさない程度が適当である。本発明の現像方法においては、版が処理されることによって消費された現像液中の成分、処理された版に付着して持ち出された現像液および/または空気中の炭酸ガスにより中和された現像液中のアルカリ成分を補償するような量の補充液が添加される。例えば、版をローラーで搬送しながら処理する自動現像機で現像する場合には、英国特許第2046931号に記載されているように、処理される版の搬送方向の長さに比例する量の補充液を添加する方法、処理される版の面積に比例する量の補充液を添加する方法、あるいはこれらの添加と共に、自動現像機の現像液循環ポンプが作動している時間

に比例する量の補充液を間欠的に添加する方法が有利である。また、米国特許第4,882,246号や欧州特許第107454号に記載されているように、現像液の電気伝導度又はインピーダンスを測定し、その値に応じて補充液を添加する方法も好ましい方法である。

【0046】どのような手段により補充液を加えるかはともかく、光重合性平版印刷原版を現像することによる、および/または経時による、現像液の成分の変化を補償するようにおよび/または現像された光重合性平版印刷原版と共に持ち出される量の現像液を補うように補充液が加えられる。このようにして現像処理された光重合性平版印刷原版は特開昭54-8002号、同55-115045号、同59-58431号等の各公報に記載されているように、水洗水、界面活性剤等を含む不感脂化液で後処理される。本発明の光重合性平版印刷原版の後処理にはこれらの処理を種々組み合わせて用いることができる。近年、製版・印刷業界では製版作業の合理化および標準化のため、光重合性平版印刷原版用の自動現像機が広く用いられている。この自動現像機は、一般に現像部と後処理部からなり、光重合性平版印刷原版を搬送する装置と、各処理液槽およびスプレー装置からなり、露光済みの光重合性平版印刷原版を水平に搬送しながら、ポンプで汲み上げた各処理液をスプレーノズルから吹き付けて現像処理するものである。また、最近では処理液が満たされた処理液槽中に液中ガイドロールなどによって光重合性平版印刷原版を浸漬搬送させて処理する方法も知られており、このような処理は特開平2-7054号、同2-32357号の各公報に記載されているような自動現像機で行なうことが好ましい。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働時間等に応じて補充液を補充しながら処理することができる。また、実質的に未使用の処理液で処理するいわゆる使い捨て処理方式も適用できる。このような処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機に掛けられ、多数枚の印刷に用いられる。

【0047】

【実施例】次に実施例をもって本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

〔実施例1、比較例1〕厚さ0.03mmのアルミニウム板をナイロンブラシと400メッシュのパリストンの水懸濁液を用いその表面を砂目立てした後、よく水で洗浄した。10%水酸化ナトリウム水溶液に70℃で60秒間浸漬してエッチングした後、流水で水洗後、20%HN₃O₃水溶液で中和洗浄、水洗した。これをV_A=12.7Vの条件下で正弦波の交番波形電流を用いて1%硝酸水溶液中で160クーロン/dm²の陽極時電流量で電解粗面化処理を行った。その表面粗さを測定したところ0.6μ(Ra表示)であった。ひきつづいて30%のH₂SO₄

水溶液中に浸漬し55℃で2分間デスマットした後、20% H_2SO_4 水溶液中で、砂目立てした面に陰極を配置して、電流密度2A/dm²において厚さが2.7g/m²になるように陽極酸化し、基板-1を作製した。尚、この時の裏面の陽極酸化皮膜はアルミニウム板の中央部で約0.2g/m²、端部で約0.5g/m²であった。

【0048】この基板-1上にバックコート層と感光層を順次塗布、乾燥し、ウェブロールとして巻取り、更に再送り出ししてオーバーコート層を塗布、乾燥してウェブロールとして巻取った。このウェブロールをロール断裁機によってシート状に断裁し、平版印刷原版を得た。前記基板-1の裏面に、飽和共重合ポリエステル樹脂（テレフタル酸、イソフタル酸、エチレングリコー

ルおよびネオペンチルグリコールの4成分からなり各成分の組成比（モル比）が1:1:1:1であり、分子量18,000、ガラス転移点67℃のもの）3.0重量部をメチルエチルケトン100重量部に溶解し、更にメガファックF-177（大日本インキ化学工業（株）製のフッ素系界面活性剤）0.05重量部を溶解したバックコート液をワイヤバーコーターを用いて、乾燥後の厚味にして0.1～10.0μmとなるように塗布し、80℃で2分間乾燥した。次にこの基板-1の砂目立て処理をした表面に下記感光層塗布液を乾燥後の塗布量が1.5g/m²となるように、エクストルーダにより塗布し、100℃で2分乾燥した後、巻取った。

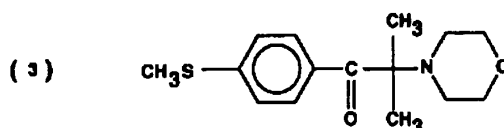
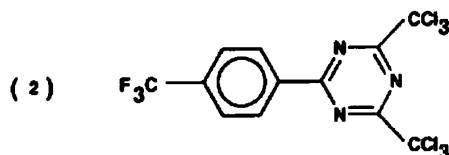
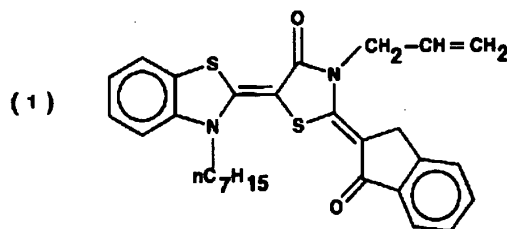
【0049】

感光液

ペンタエリスリトールテトラアクリレート	1.5 g
ベンジルメタクリレート／メタクリル酸（80／20モル比）	
共重合体、分子量3万（A）	2.0 g
下記式（1）で表わされる化合物	0.15 g
下記式（2）で表わされる化合物	0.20 g
下記式（3）で表わされる化合物	0.4 g
e-フタロシアニン／（A）分散物	0.2 g
メガファックF-177（大日本インキ化学工業（株）製 フッ素系界面活性剤）	0.02 g
プロピレングリコールモノメチルエーテル	7.5 g
メチルエチルケトン	9.0 g
トルエン	11.0 g

【0050】

【化1】



このバックコート層と感光層を塗設したアルミニウムウェブロールを再度送り出し、この感光層上にポリビニルアルコール（ケン化度90モル％、重合度1000）の3重量％の水溶液を乾燥塗布重量が 2.5 g/m^2 となるようにエクストルーダ塗布し、 120°C で2分間乾燥させた。このサンプルをaとする。次に比較例-1として、実施例-1の基板-1上に、バックコート層を設けることなく、砂目立て処理をした表面に、実施例-1と同じ感光層を実施例-1と同じ方法で塗布、乾燥した後巻取った。このウェブロールを再度送り出し、実施例-1と同じポリビニルアルコール水溶液を塗布乾燥して、比較例-1の平版印刷原版bを得た。このようにして得られた2種の光重合性平版印刷原版を、 $1030 \text{ mm} \times 800 \text{ mm}$ に裁断し各々50枚準備した。この50枚を重ね、上下に厚さ約0.5mmのボール紙を各1枚置いて四すみをテープ留めした後、アルミニウムクラフト紙で包装した。これを更に段ボールケースで外装しテープ留めした後、トラックによる輸送テストを行なった。輸送後の擦れ傷の有無の結果を表1に示した。次に、同じ2種の光重合性平版印刷原版各々1,500枚を上下に鉄製の当て板を置き、ボルト締めをした大量輸送形態で5ヶ月間放置した後、ボルトを外して、光重合性平版印刷原版同士の接着性を調べた。その接着の有無と、それによる膜剥がれの結果を表1に示した。飽和共重合ポリエステル樹脂をバックコートすることにより、輸送中の振動によ

る擦れ傷を抑えることができ、また大量包装形態での接着とそれに伴う膜剥がれをも抑えられた。次に2種の光重合性平版印刷原版を各々 $1030 \text{ mm} \times 800 \text{ mm}$ の大きさに裁断したものをCrosfield electronics Inc.社製アルゴンイオンレーザープレートセッター-Celcic 8000CTPに装着し、 0.15 mJ/cm^2 の露光量で画像露光を施した。

【0051】浸漬型現像槽を有する市販の自動現像機PS-900D（富士写真フイルム（株）製）の現像槽に $[\text{SiO}_2] / [\text{M}_2\text{O}]$ 比1.2、 SiO_2 濃度（重量％）1.5のケイ酸カリウム水溶液からなり、N-アルキル-N、N-ジヒドロキシエチルベタイン両性界面活性剤を0.04重量％含有するpH13.8の現像液を仕込み、前述の露光済みの2種の感光性平版印刷原版を現像処理した。実施例-1のバックコート層は、剥離したり膨潤して、部分的に凹凸を生じたりする事なく良好な画質を維持していた。これら2枚の印刷版を三菱重工（株）製三菱ダイヤ印刷機に装着し、10,000枚の印刷を行った。これらの印刷物の非画像部を観察した所、比較例-1の印刷版を用いた印刷物の非画像部には1mm以下の微少な点状の汚れが多発していた。一方実施例-1の印刷版を用いて印刷した印刷物の非画像部にはこの様な汚れはほとんどみられなかった。この印刷結果も表1にまとめて示す。

【0052】

【表1】

光重合性平版印刷原版		
評価項目	実施例-1	比較例-1
輸送中の擦れ傷	なし	少し有り(不良)
重ね保存時の接着	なし	有り
印刷物非画像部の点状汚れ	なし	多発

【0053】実施例2～8、比較例2～4
バックコート層の塗布量だけを表2のように変えた以外は実施例1と全く同様にして光重合性平版印刷原版c～1を作成し、実施例-1と同じテストを行った。その結

果を表2に示す。

【0054】

【表2】

	サンプル	バックコート層の厚さ (μm)	輸送での感光層の擦れ傷	重ね保存時の感光層と裏面との接着によるくっつき	印刷物の非画像部の点状汚れ
実施例 2	c	0.01	なし	なし	なし
3	d	0.2	なし	なし	なし
4	e	0.5	なし	なし	なし
5	f	1.0	なし	なし	なし
6	g	2.5	なし	なし	なし
7	h	5.0	なし	なし	なし
8	i	7.5	なし	なし	なし
比較例 2	j	10	なし	有り	なし
3	k	15	なし	有り	なし
4	l	0.005	有り	なし	有り

【0055】実施例9～11、比較例5～7

厚さ0.24mmのアルミニウム板をナイロンブラシと400メッシュのパミストーン水懸濁液を用いその表面を砂目立てした後、よく水で洗浄した。10%水酸化ナトリウム水溶液に70℃で20秒間浸漬してエッチングした後、流水で水洗し、次いで20% HNO_3 水溶液で中和洗浄、水洗した。これを $V_a = 12.7\text{V}$ の条件下で正弦波の交番波形電流を用いて0.7%硝酸水溶液中で400クーロン/ dm^2 の電気量で電解粗面化処理を行った。この基板を10%水酸化ナトリウム水溶液中で表面のアルミニウムの溶解量が $0.9\text{g}/\text{m}^2$ になるように処理した。水洗後、20%硝酸水溶液中で中和、洗浄してスマットを除いた後、18% H_2SO_4 水溶液中で、酸化皮膜量が $3\text{g}/\text{m}^2$ になるように陽極酸化した。次いで、飽和共重合ポリエステル樹脂(商品名ケミットR-99、ガラス転移点 $T_g = -19^\circ\text{C}$ 、同R-185、 $T_g = 8^\circ\text{C}$ 、同

R-282、 $T_g = 15^\circ\text{C}$ 、同K-1089、 $T_g = 43^\circ\text{C}$ 、同K-1294、 $T_g = 67^\circ\text{C}$ 、同K-588、 $T_g = 100^\circ\text{C}$ 、いずれも東レ(株)製)各々3.0重量部をメチルエチルケトン50重量部とトルエン50重量部に溶解し、更にメガファック F-177(大日本インキ化学工業(株)製のフッ素系界面活性剤)0.05重量部、ビクトリアビュアブルーBOH(保土谷化学工業(株)の染料)0.2重量部を溶解した6種のバックコート液を調製し、先に示したアルミニウム板の砂目立てした面とは反対側に、乾燥後の厚みにして $0.2\mu\text{m}$ となるように塗布乾燥した。次に下記組成の感光液をエクストルーダ塗布で、乾燥後の塗布量が $1.5\text{g}/\text{m}^2$ になる様に塗布し、 120°C で2分乾燥し、ウェブロールとして巻取った。

【0056】

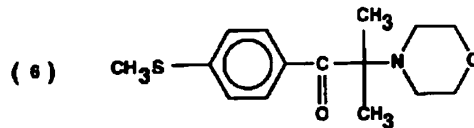
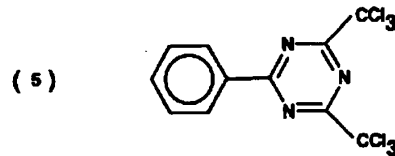
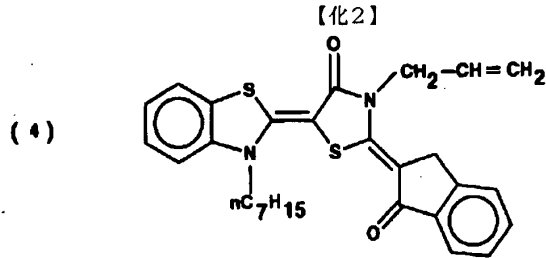
感光液

ペンタエリスリトールテトラアクリレート	1.5 g
アリルメタアクリレート/メタクリル酸	2.0 g

(80/20重量比) 光重合体、分子量3万(A)

下記式(4)で表される化合物	0.15g
下記式(5)で表される化合物	0.20g
下記式(6)で表される化合物	0.40g
ϵ -フタロシアニン/(A)分散物	0.20g
メガファックF-177(大日本インキ化学工業 (株)製フッ素系界面活性剤)	0.02g
クペロンAL(ニトロソ化合物、和光純薬製)	0.015g
プロピレングリコールモノメチルエーテル	7.5g
メチルエチルケトン	9.0g
トルエン	11.0g

【0057】



【0058】このアルミウェブロールを再度送り出し、感光層上にポリビニルアルコール(ケン化度98モル%、重合度500)の3重量%の水溶液をエクストルーダで乾燥塗布重量が2.5g/m²となる様に塗布乾燥し巻取った。このアルミコイルをロール裁断機にかけ1030mm×800mmのシート状に裁断し、光重合性平版

印刷原板m~rを得た。このサンプルを用い実施例-1と同じテストを行った。輸送での重ね保存時の感光層の擦れ傷、感光層と裏面との接着によるくっつき、および非画像部の点状汚れについての結果を表3に示す。

【0059】

【表3】

	サンプル	バックコート層 に用いた樹脂 種類	T g	感光層の 擦れ傷	重ね保存時 のくっつき	非画像部 の汚れ
比較例5	m	R-99	-19	なし	有り	なし
6	n	R-185	8	なし	有り	なし
7	o	R-282	15	なし	有り	なし

実施例9	p	R-1089	43	なし	なし	なし
10	q	R-1294	67	なし	なし	なし
11	r	R-588	100	なし	なし	なし

【0060】実施例12～18、比較例8～12

実施例1のバックコート層を下記の組成に変更した以外はすべて実施例-1と同じ方法で作成した光重合性平版印刷原板a'～k'を作成した。比較のためにバックコート層のないサンプル1'も作成した。これらのサンプルを用いて実施例-1と同じテストを行った。輸送での重ね保存時の感光層の擦れ傷、感光層と裏面との接着によるくっつき、および非画像部の点状汚れについての結果を表4に示す。

使用したバックコート層組成；A：フェノキシ樹脂（商品名フェノトートYP-50、東都化成（株）製）、B：ポリビニルブチラル樹脂（商品名デンカブチラル3000-K、電気化学工業（株）製）、C：同（商

品名エスレックBM-1、積水化学工業（株）製）、D：同（商品名エスレックBL-S、同）、E：ポリウレタン樹脂（商品名エスタン#5715、モンサント社製）、F：塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合樹脂（商品名サランF-310、旭ダウ（株）製）各々3.0重量部をメチルエチルケトン70重量部とプロピレングリコールモノメチルエーテル30重量部に溶解し、更にメガファックF-177（大日本インキ化学工業（株）製のフッ素系界面活性剤）0.05重量部を溶解したバックコート液。

【0061】

【表4】

サンプル	バックコート層		感光層の 擦れ傷	重ね保存時 のくっつき	非画像部 の汚れ
	樹脂の種類	Tg 厚さ (μm)			
実施例					
12 a'	フェノトートYP-50	100 0.2	なし	なし	なし
13 b'	〃	〃 5.0	なし	なし	なし
14 c'	ブチラル3000-K	65 0.2	なし	なし	なし
15 d'	〃	〃 5.0	なし	なし	なし
16 f'	エスレックBM-1	62 0.2	なし	なし	なし
17 g'	エスレックBL-S	54 0.2	なし	なし	なし
18 h'	サランF-310	0.2	なし	なし	なし
比較例					
8 e'	ブチラル3000-K	65 0.0	なし	有り	なし
9 i'	エスタン#5715	18 0.2	なし	有り	なし
10 j'	〃	〃 5.0	なし	有り	なし
11 k'	〃	〃 7.5	なし	有り	なし
12 l'	なし			有り	有り

【0062】

【発明の効果】本発明の光重合性平版印刷原板は非画像部に点状の印刷汚れが生じることがなく、又多数枚の光重合性平版印刷原板を重ねて運搬しても擦れ傷等の問題

や、長期積載保存時に裏面と感光面が接着し、膜剥れを起す問題もない。更に又裏面に設けた層が現像処理や印刷中に使用する薬品によって膨潤し、印圧が変化し耐刷性が劣化する等の問題点も生じない。